

B.P

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-056573

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26
// C09B 11/02
C09B 11/26
C09B 11/28
C09B 67/20

(21)Application number : 2000-245365

(71)Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD
YAMAMOTO CHEM INC

(22)Date of filing : 11.08.2000

(72)Inventor : TSUJITA KOJI
UENO ICHIRO
HATAKEYAMA MASARU
SAWANO BUNJI
KUMAGAI YOJIRO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

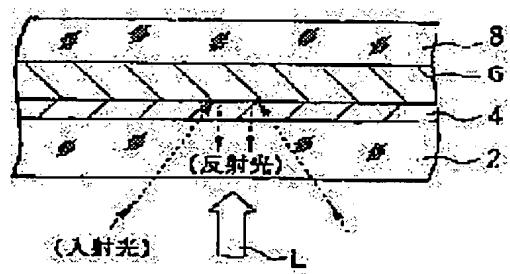
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium having a mask layer using a thermochromic material which shows absorption at the wavelength in the order of 400 nm to respond the next-generation blue-violet semiconductor laser or blue laser, which reversibly changes its transmittance for light at the wavelength of the irradiating light with temperature and which is composed of two components of an electron donating chromogenic compound and an electron accepting developer.

SOLUTION: Higher density in the next-generation optical disk which uses a blue-violet semiconductor laser is made possible by using an electron donating chromogenic compound showing absorption in the wavelength region of the blue-violet semiconductor laser for a mask layer 4.

再生専用型光ディスク

CD-ROMディスク



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-56573

(P2002-56573A)

(43)公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51)Int.Cl.⁷
G 11 B 7/24
B 41 M 5/26
// C 09 B 11/02
11/26
11/28

識別記号
5 3 8

F I
G 11 B 7/24
C 09 B 11/02
11/26
11/28

5 3 8 A 2 H 1 1 1
4 H 0 5 6
B 5 D 0 2 9
H
D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-245365(P2000-245365)

(71)出願人 000004329

日本ピクター株式会社
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(22)出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(71)出願人 000179904

山本化成株式会社
大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

(72)発明者 辻田 公二

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内

(74)代理人 100093067

弁理士 二瓶 正敬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

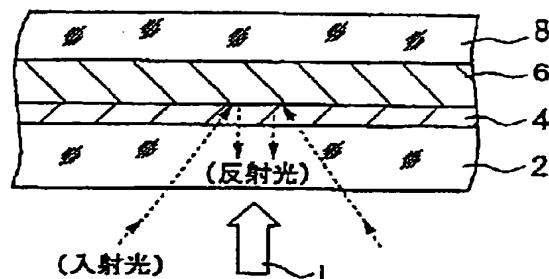
(57)【要約】

【課題】 次世代の青紫色半導体レーザや青色レーザに対応すべく、400 nm台に吸収を有し、照射した光の波長における光透過率が温度によって可逆的に変化する電子供与性呈色化合物と電子受容性顕色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体を提供する。

【解決手段】 マスク層4に青紫色半導体レーザの波長領域に吸収を持つ電子供与性呈色化合物を用いたことで、青紫色半導体レーザを用いた次世代光ディスクの更なる高密度化を可能にする。

再生専用型光ディスク

(ROMディスク)

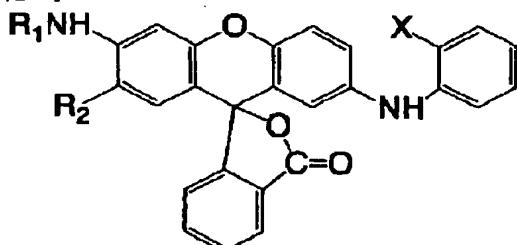


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光読み出し可能な微小ビット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(1)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化1】



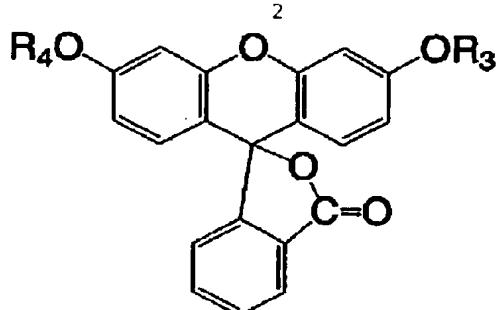
(1)

(式中、R₁はアルキル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又はメチル基を示し、Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。)

【請求項2】 光読み出し可能な微小ビット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(2)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化2】

10



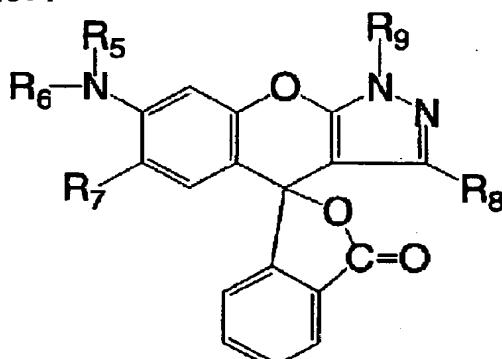
(2)

(式中、R₃、R₄は各々独立にアルキル基、又はシクロアルキル基を示す。)

【請求項3】 光読み出し可能な微小ビット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(3)で表されるクロメノビラゾール化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化3】

20



40

(3)

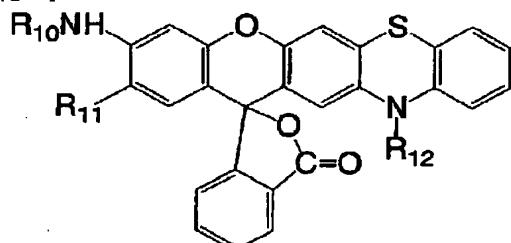
(式中、R₅、R₆は各々独立に水素原子、アルキル基、又はシクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、置換もしくは非置換のベンジル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、又、R₅とR₆は、連結して結合する窒素原子と共に複素環を形成してもよい。R₇は水素原子又はアルキル基を示し、R₈は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を示し、R₉は水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のベンジ

50

ル基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示す。)

【請求項4】 光読み出し可能な微小ピット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(4)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化4】

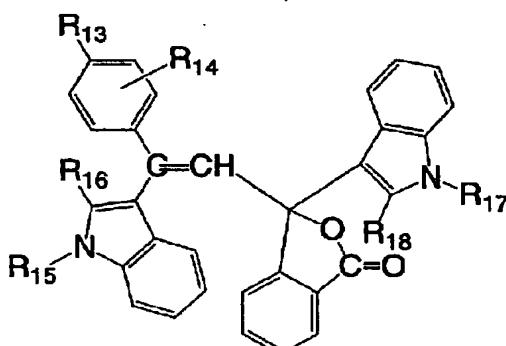


(4)

(式中、R₁₀はアルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、R₁₁は水素原子又はアルキル基を示し、R₁₂は水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。)

【請求項5】 光読み出し可能な微小ピット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドとが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、前記マスク層を通して情報を記録再生し、前記マスク層の光透過率変化を利用して前記マスク層を透過する光ビームのスポット径が前記マスク層に入射する前記光ビームのスポット径よりも実質的に縮小されるようにした光記録媒体であって、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分としたものにおいて、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(5)で表されるフタリド化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化5】



(5)

(R₁₃、R₁₄は各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルメルカブト基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示し、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈は各々独立にアルキル基、又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高密度記録及び／又は再生する光記録媒体に関し、特に、温度変化などによって光透過率が変化する光透過率可変媒体を用いて照射レーザ光の実効スポット系を小さくして情報を高密度記録及び／又は再生する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 光記録媒体としては、CD、CD-ROM、DVDなどが実用化されているが、記録密度をさらに高めて、1枚のディスクに大容量のデータを記録することが望まれている。かかる要望に応じて高密度に情報を光学的に記録再生する方法として、以下のようなら5つの方法①～⑤が提案されている。①レーザ波長を短くする。②光ディスクに集光する対物レンズのNA（開口数）を大きくする。③情報を記録する層を多層にする。④波長を変えて多重に記録する。⑤マスク層を形成し、実質的に光スポット径を小さくする。なお、本願でいう「記録再生」とは、記録すること、再生すること、記録しながら再生することのそれぞれを意味するものとする。

【0003】 光ディスクは記録時のレーザ光パワーを制御することによって、光スポット径よりも小さな記録マークを形成することが可能であるため記録時の密度向上には原理上限界はない。しかし、レーザ光を対物レンズで絞った時の光スポット径は、ある一定値以下には絞れないという限界値があり、光ディスクの高密度化はいかに再生レーザスポットを小さくするかに依存する。再生限界の記録マークの繰り返し波長（記録波長）は入／2NAで与えられる。ここで、入は光の波長、NAは対物レンズの開口数である。より短い記録波長の記録マークを識別して再生するためには、波長入の短い光で再生す

るか、または、開口数NAが大きな対物レンズを用いればよいことがわかる。

【0004】しかしながら、再生に用いる半導体レーザの短波長化は技術的に困難が多く、また、開口数NAの大きな対物レンズを光ディスク装置に組み込むことも容易ではない。そこで、光の照射による温度上昇により、温度が高くなると吸光度が減少して光透過率が高くなり、また、レーザ光が通過して冷却されることで再び吸光度が増加して光透過率が低くなる物質（以下、光透過率可変媒体という）を光ディスク内に層状に設けることで、光ディスクに高密度に情報を記録または高密度に記録された情報を再生するディスク超解像と言われる方法が従来より知られている。情報記録再生に使用されるレーザ光の光強度分布は、図4に示すように通常ガウス分布を示し、温度分布もほぼこれに近い分布となる。

【0005】このようなレーザ光を対物レンズを介して光透過率可変媒体上に照射すると、図5に示すように照射スポット10内の温度が上昇した部分Cのみが光透過性となり、光スポット内の他の部分Dはマスクする、いわゆるディスク超解像効果が起こる。このとき、上記部分Cを透過するレーザ光の実効スポットの径は、照射レーザ光の照射スポット10の径に比べて小さくなる。このようにディスク超解像効果を起こす光透過率可変媒体を光ディスク上に層状に設ける（以下、この光透過率可変媒体層をマスク層という）ことで、照射するレーザ光のスポット内の光透過率の高い部分のみの光を通過させ、照射スポット内の光透過率の低い部分の光をマスクすることになるので、隣接トラック間のクロストーク及び隣接ビット間の符号間干渉を防止することができる。

【0006】上記①～⑤は、それぞれ高密度化を目指して研究開発されている。本発明は、⑤のマスク層を形成し実質的に光スポット径を小さくする光ディスクとしての光記録媒体に関係する。このようなマスク層を形成し実質的にスポット径を小さくする光ディスクに関する従来の技術としては、以下のような文献がある。

【0007】特開平5-12673号公報

特開平5-12715号公報

特開平5-28498号公報

特開平5-28535号公報

特開平5-73961号公報

特開平8-315419号公報

【0008】マスク層を積層した光ディスクとしては、例えば図1のようになっている。図1はマスク層付き再生専用型光ディスクの例であり、図2は記録が可能な光ディスクの例である。なお、図1、図2に示した光ディスクについては後述するので、ここでの説明は省略する。マスク層は、光が照射しないときあるいは弱いときは、透過率が小さい。光強度が強くなるとマスク層は、光学的あるいは光を吸収して温度が上がることにより熱的に変化して、図3に示すように光の透過率が上がり、

図5に示すようにマスク層を透過したスポット径が実質的に小さくなる。図5において、Cはマスク層を透過する部分である。これにより、小さなビットを記録再生することが可能となる。

【0009】上記のマスク層としては、光記録再生のレーザ光の照射に対して、光透過率の変化・復元が迅速であることが要求される。すなわち、回転する光ディスクに対して照射レーザ光の通過中に光透過率が高くなり、照射レーザ光が再度通過する前に光透過率が復元することが必要である。このような条件を満足する光透過率可変媒体として、例えば、特開平7-182693号公報、特開平8-306074号公報、特開平11-18043号公報、特開平11-185296号公報、特開平11-185297号公報や特開平11-185298号公報に提案されるように、電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料がある。

【0010】上記の2成分系サーモクロミック材料は、電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤との間の電子のやり取りで、発色・消色・変色する性質を有する。なかでも、電子供与性呈色化合物としてフルオラン系化合物又はフタリド系化合物、及び、電子受容性顔色剤としてビスフェノール系顔色剤を組み合わせたマスク層を有する光記録媒体は、良好なディスク超解像を示すことが確認されている。

【0011】
【発明が解決しようとする課題】光記録の高密度化技術の中でも半導体レーザ（LD）の進歩は著しく、CDに使用されている発光波長が780～830nmのLDから、DVDに使用されている発光波長が635～650nmのLDに主役が移りつつある。さらに最近発光波長が400nm近辺にあるInGaN系青紫色半導体レーザや、430nm近辺のSHGレーザが開発、実用化され始め、レーザの短波長化による高密度光記録はいっそう進歩しつつある。

【0012】こうした背景の中、上記電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体の先行特許の中で開示されている実施例では、波長が630～690nmの赤色レーザに対応した材料であった。

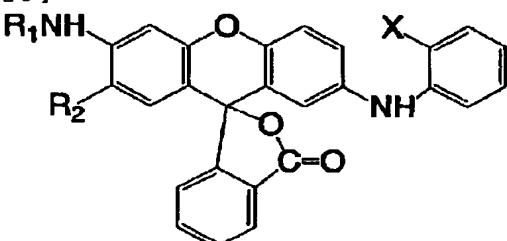
【0013】しかしながらDVDの次の世代の高密度光記録媒体に採用されるであろう発光波長400nm台の青紫色半導体レーザや青色レーザに対しては未対応であった。本発明は、上記課題に着目してなされたものであり、来るべく次世代の青紫色半導体レーザや青色レーザに対応すべく、400nm台に吸収を有し、照射した光の波長における光透過率が温度によって可逆的に変化する電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤の2成分で構成されるサーモクロミック材料を用いたマスク層を有する光記録媒体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための手段として、本発明は、光読み出し可能な微小ビット列、あるいは凹状のグループと凸状のランドが交互に形成された光透過性基板上に、光の照射による温度変化により光透過率が変化するマスク層を有し、マスク層を通して情報を記録再生し、このマスク層の光透過率変化を利用してマスク層を透過する光スポット径がマスク層に入射する光スポット径よりも実質的に縮小する様にした光記録媒体において、前記マスク層は、少なくとも電子供与性呈色化合物及び電子受容性顔色剤の2成分で光透過率が可逆的に変化するサーモクロミック材料を主成分とし、前記電子供与性呈色化合物として、下記一般式(1)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0015】

【化6】



(1)

【0016】(式中、R₁はアルキル基、シクロヘキシリ基、テトラヒドロフルフリル基を示し、R₂は水素原子又はメチル基を示し、Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。)

【0017】R₁がアルキル基である場合は炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-プロビル基、イソプロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシリ基、sec-ヘキシリ基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシリ基などが挙げられる。

【0018】Xがハロゲン原子である場合は塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。ここで一般式(1)で表される電子供与性化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0019】2-アニリノ-6-エチルアミノフルオラン

2-アニリノ-6-イソプロビルアミノフルオラン

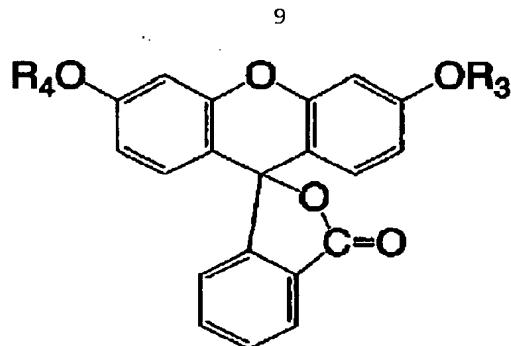
2-アニリノ-6-n-ブチルアミノフルオラン

2-アニリノ-6-イソアミルアミノフルオラン

2-アニリノ-6-シクロヘキシリアミノフルオラン
 2-アニリノ-6-n-オクチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-メチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-プロビルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-sec-ブチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-イソヘプチルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-シクロヘキシリアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-エチルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-n-ブチルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-n-オクチルアミノフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-プロビルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-ベンチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-シクロヘキシリアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-テトラヒドロフルフリルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-クロロアニリノ)-6-n-オクチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-エチルアミノ-7-メチルフルオラン
 2-(2-フロロアニリノ)-6-n-ブチルアミノ-7-メチルフルオラン
 【0020】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(2)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0021】

【化7】



(2)

【0022】(式中、R₃、R₄は各々独立にアルキル基又はシクロアルキル基を示す。)

R₃、R₄がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0023】R₃、R₄がシクロアルキル基である場合は炭素数5～6のものが好ましい。例としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

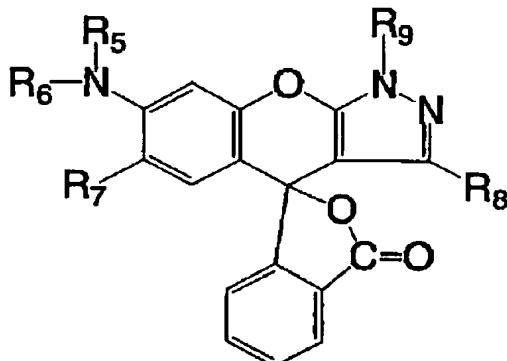
【0024】ここで一般式(2)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0025】一般式(2)の具体例

3,6-ジメトキシフルオラン
3,6-ジエトキシフルオラン
3,6-ジ-n-ブロボキシフルオラン
3,6-ジイソブロボキシフルオラン
3,6-ジ-n-ブトキシフルオラン
3,6-ジイソブロトキシフルオラン
3,6-ジ-sec-ブトキシフルオラン
3,6-ジ-n-ベンチルフルオラン
3,6-ジイソベンチルオキシフルオラン
3,6-ジ-n-ヘキシルフルオラン
3,6-ジシクロヘキシルオキシフルオラン
3,6-ジ-n-ヘブチルオキシフルオラン
3,6-ジイソヘブチルオキシフルオラン
3,6-ジ-n-オクチルオキシフルオラン
3,6-ジ-(2-エチルヘキシルオキシ)フルオラン

【0026】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(3)で表されるクロメノビラゾール化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0027】
【化8】



(3)

【0028】(式中、R₅、R₆は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、置換もしくは非置換のベンジル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、又、R₅とR₆は、連結して結合する窒素原子と共に複素環を形成してもよい。R₉は水素原子又はアルキル基を示し、R₈は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を示し、R₇は水素原子、アルキル基、置換もしくは非置換のベンジル基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示す。)

【0029】R₅、R₆がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0030】R₅、R₆がシクロアルキル基である場合は、それぞれ炭素数5～6のものが好ましい。例としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0031】R₉がアルキル基である場合は炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0032】R₉がアルキル基である場合は炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0033】R₉がハロゲン原子である場合は塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0034】R₉がアルキル基である場合は炭素数1～

8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0035】R₉がハロゲン原子である場合は塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0036】ここで一般式(3)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0037】一般式(3)の具体例

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-3-クロロ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-エチルアミノ-1-フェニル-3,6-ジメチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メチルフェニル)-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-クロロフェニル)-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メトキシフェニル)-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-ベンジル-7-エチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-n-プロポキシアミノ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-n-ブチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-イソベンチルアミノ-3-クロロ-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-

1'-フタラン}-1-フェニル-7-シクロヘキシルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メチルフェニル)-7-シクロヘキシルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-クロロフェニル)-7-n-オクチルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-(4-メトキシフェニル)-7-テトラヒドロフルフリルアミノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-ベンジル-7-[2-メトキシエチルアミノ]-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-アニリノ-3-メチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-ジエチルアミノ-3-メチル-3'-オン

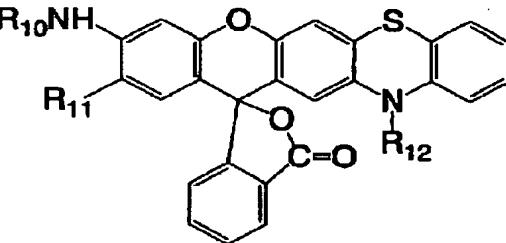
スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-7-ジ-n-ブチルアミノ-1-フェニル-3,6-ジメチル-3'-オン

スピロ{クロメノ[2,3-C]ピラゾール-4(H)-1'-フタラン}-1-フェニル-7-ビロリジノ-3,6-ジメチル-3'-オン

【0038】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(4)で表されるフルオラン化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0039】

【化9】



(4)

【0040】(式中、R₁₀はアルキル基、シクロアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、アルコキシアルキル基、又は置換もしくは非置換のフェニル基を示し、R₁₁は水素原子又はアルキル基を示し、R₁₂は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す。)

【0041】R₁₀がアルキル基である場合は炭素数1~

8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0042】R₁₀がアルコキシアルキル基である場合は総炭素数2~6のものが好ましい。例としてメトキシエチル基、メトキシプロビル基、メトキシブチル基、エトキシエチル基、エトキシプロビル基、エトキシブチル基、n-ブロボキシエチル基、イソブロボキシエチル基、n-ブロボキシプロビル基などが挙げられる。

【0043】R₁₁がアルキル基である場合は炭素数1~4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0044】R₁₁がアシル基である場合はアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチル基、バレロイル基、イソバレロイル基、カブロイル基、エナンチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

【0045】ここで一般式(4)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0046】一般式(4)の具体例

10-エチルアミノ-2-メチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-2-n-ブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-2-イソベンチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-n-ブチルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-n-ブチルアミノ-2-n-オクチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-n-ブチルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-n-ブチルアミノ-2-ベンゾイルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-n-ブチルアミノ-2-プロピオニルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-イソベンチルアミノ-2-メチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-イソベンチルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-シクロヘキシルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-シクロヘキシルアミノ-2-アセチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-n-ブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-イソベンチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-テトラヒドロフルフリルアミノ-2-ベンゾイルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-メチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-n-ブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-ブロボキシエチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-エトキシエチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-イソブチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-エチルアミノ-11-メチル-2-ブロボキシプロビルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

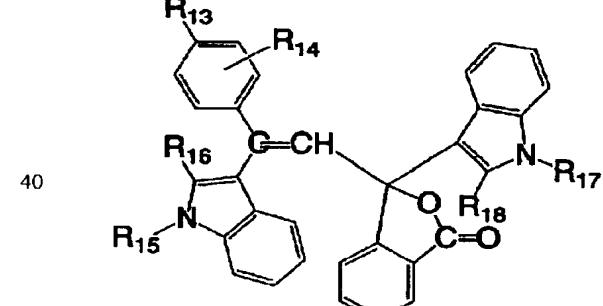
10-[2-エトキシエチルアミノ]-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

10-[2-エチルアミノ]-11-メチル-2-エチルベンゾ[1,4]チアジノ[3,2-b]フルオラン

【0047】また上記目的を達成するための手段として、本発明は、下記一般式(5)で表されるフタリド化合物のうち、少なくとも1種を含有することを特徴とする光記録媒体を提供しようとするものである。

【0048】

【化10】



(5)

【0049】ここで一般式(5)で表される電子供与性呈色化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

50 【0050】(R₁₃、R₁₄は各々独立に水素原子、アル

キル基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、置換もしくは非置換のフェニル基又はハロゲン原子を示し、R₁₃、R₁₅、R₁₇、R₁₈は各々独立にアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。)

【0051】R₁₃、R₁₄がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基が挙げられる。

【0052】R₁₃、R₁₄がアルコキシ基である場合は、それぞれ炭素数1～4のものが好ましい。例としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基が挙げられる。

【0053】R₁₃、R₁₄がアルキルメルカプト基である場合は、それぞれ炭素数1～4のものが好ましい。例としてメチルチオ基、エチルチオ基、n-ブロルチオ基、イソブロルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基が挙げられる。

【0054】R₁₃、R₁₄がハロゲン原子である場合は、それぞれ塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0055】R₁₃、R₁₅、R₁₇、R₁₈がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～8のものが好ましい。例としてメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、イソヘブチル基、sec-ヘブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

【0056】一般式(5)の具体例

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-フェニルエチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-クロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジメチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジクロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルチオフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-1-フェニルエチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-クロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジメチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-n-ベンチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(2,4-ジクロロフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-フェノールインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルチオフェニル)エチレン-2-イル]-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド

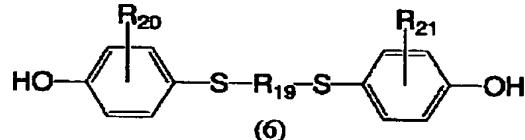
3-[1-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メチルフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3-[1-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル]-3-(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

【0057】さらに、上記の電子供与性呈色化合物と組み合わせてマスク層を形成する電子受容性顔色剤としては、特に制限はないが下記一般式(6)で表されるビスフェノール系化合物のうち、少なくとも1種を含有することが好適である。

【0058】

【化11】



【0059】(式中、R₁₉はエーテル結合を1～5個含有するアルキレン基を示し、R₂₀、R₂₁は各々独立に水素原子、水酸基、アルキル基又はハロゲン原子を示

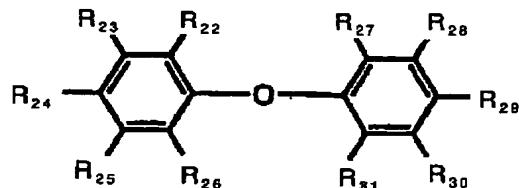
す。)

【0060】R₁₉は炭素数1～4のアルキレン基が好ましい。R₂₀、R₂₁がアルキル基である場合は、それぞれ炭素数1～4が好ましい。R₂₀、R₂₁がハロゲン原子である場合は、それぞれ塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0061】さらに、上記の電子供与性顔色化合物と組み合わせてマスク層を形成する電子受容性顔色剤としては、下記一般式(7)～(10)で表される化合物が好適である。

【0062】

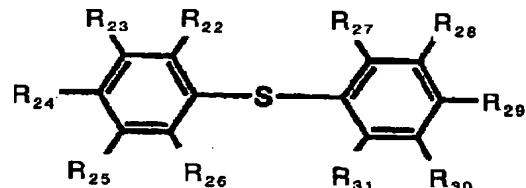
【化12】



一般式(7)

【0063】

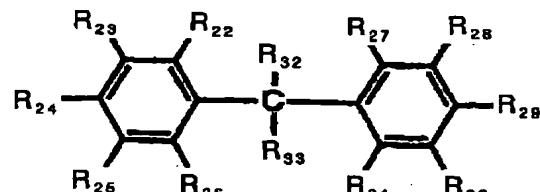
【化13】



一般式(8)

【0064】

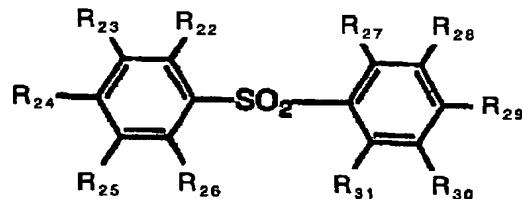
【化14】



一般式(9)

【0065】

【化15】



一般式(10)

10 【0066】(各式中、R₂₂～R₃₁は水素原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基を示す。ただし、R₂₂～R₃₁の少なくとも1つは水酸基である。R₃₂、R₃₃は水素原子、アルキル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

【0067】ここで、一般式(7)～(10)で表される電子受容性顔色剤の具体例としては、下記の化合物があげられる。

【0068】<一般式(7)の具体例>

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

20 4-ヒドロキシジフェニルエーテル

2, 4, 3'-トリヒドロキシ-6-メチルジフェニルエーテル

3, 4-ジヒドロキシ-5-メチルジフェニルエーテル
2, 4-ジヒドロキシ-2', 6-ジメチルジフェニルエーテル

2, 4-ジヒドロキシ-3', 6-ジメチルジフェニルエーテル

2, 4-ジヒドロキシ-4', 6-ジメチルジフェニルエーテル

30 【0069】<一般式(8)の具体例>

ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)サルファイド

ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)サルファイド

2, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルサルファイド

ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)サルファイド

40 【0070】<一般式(9)の具体例>

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

ビス(4-ジヒドロキシフェニル)メタン

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン

【0071】<一般式(10)の具体例>

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン
ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン

3, 4', 5-トリヒドロキシジフェニルスルホン
ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン

2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン

ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン

2, 5-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン

2, 4-ジヒドロキシ-2', 4'-ジメチルジフェニルスルホン

【0072】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して電子受容性顔色剤と電子供与性呈色化合物とを主成分として構成されたサーモクロミック材料よりなるマスク層を有する本発明の光記録媒体の好ましい実施の形態について説明する。すなわち、本発明の光記録媒体の形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、ディスク、カード、テープなど様々な形態のものが使用され、また、その機能も、再生専用型、追記型、あるいは、書き換え型などどのようなものであってもよい。

【0073】一例として、光記録媒体として広く普及している光ディスクの構造を図1及び図2に示した。図1は再生専用型光ディスク(ROMディスク)1を示し、図2は記録可能型光ディスク(RAMディスク)11を示すものである。図1において、再生専用型光ディスク1は、光読み出し可能なビット(図示省略)が形成された光透過性基板2と、前述したマスク効果によりこの基板2の下方から照射されるレーザ光の実効スポット径を小さくする、マスク層4と、例えばアルミニウムなどからなる反射膜6と、UV硬化樹脂などからなる保護膜層8とがこの順に積層された層構成となっている。

【0074】一方、図2において、記録可能型光ディスク11は、図示省略の凹状のグループと凸状のランドが交互に同心円状もしくはスパイラル状に形成された光透過性基板12と、上記と同様のマスク層4と、光記録再生可能な物質よりなり、誘電体膜6A、相変化材料膜6B、誘電体膜6C、A1反射膜6Dを積層した記録層6Eと、上記と同様の保護膜層8とがこの順に積層されて構成されているとともに、この構成で保護膜層側を上下で接着剤により貼りあわせた両面型となっている。勿論、片面側だけの構成であってもよい。なお、図1、図2に示した光ディスク1、11は、いずれも反射型の光ディスクの半径方向の部分断面図である。また、反射膜6、6Dを備えていない光透過型であってもよく、さら

に、断熱層やエンハンス層、あるいは、誘電体層が設けられていてよい。

【0075】光透過性基板2、12としては、ガラス、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィンやポリメチルメタクリレートなどの熱可塑性樹脂、又はエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、又は、光硬化性樹脂などの光透過性高分子材料などを使用することができる。

【0076】マスク層4は前述した、電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤とを構成成分とするサーモクロミック材料による。このサーモクロミック材料の混合比率(重量比率)は、例えば、電子供与性呈色化合物:電子受容性顔色剤=1:0.5~1:50の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは、1:1~1:5である。また、マスク層4の膜厚は、50~5000nmの範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは、200~2000nmである。

【0077】上記マスク層4は、基板上に、スピンドル法、ディッピング法、噴霧法、真空蒸着法などを用いて形成することができる。なかでも、凹凸のある光ディスク基板上に均一な膜厚のマスク層4を形成することを勘案すると、形成方法としては、特に、膜厚制御性に優れた真空蒸着法が好適である。

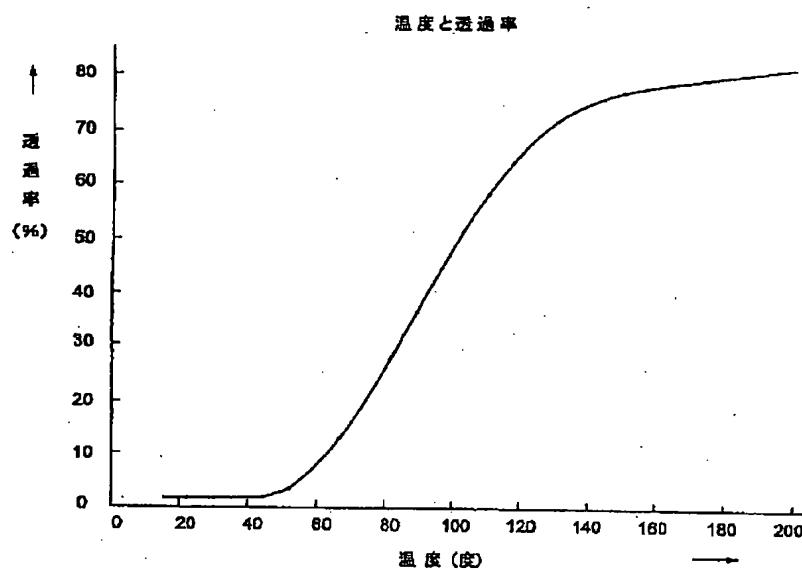
【0078】反射膜6、6Dは、アルミニウム、銀、金、クロム、ニッケルなどの金属及び合金を、真空蒸着法、スパッタリング法などにより成膜することにより形成することができる。

【0079】また一方、DVD-ROM、DVD-RW、DVD-RAMディスクに代表されるような、薄板基板2枚(DVDの場合は板厚0.6mm)を貼り合わせてディスクを作製するような構造のディスクの場合や、最近提案されている記録容量を高めるために、高NAの対物レンズを用い、かつ透過する基板の厚さによる収差を抑えるため基板の光ビーム入射側の板厚を薄くしたシステムに使われるディスクにおいては、従来のディスクの作製方法とは逆の順番に反射膜や記録層を成膜することが可能である。

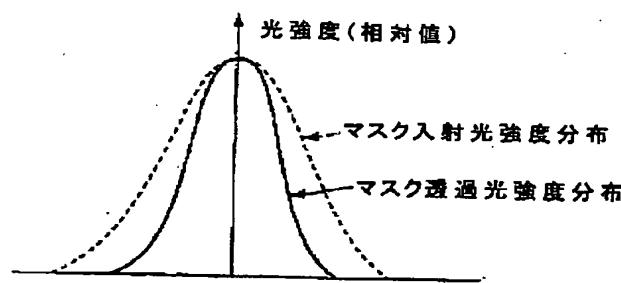
【0080】このようなディスクに本発明のマスク層を形成させる場合、凹凸のある光ディスク基板上に反射膜や記録層を成膜した後、マスク層をスピンドル法で形成させることができる。このような場合は、反射膜や記録層においてディスクの凹凸は維持されるため、マスク層をスピンドル法で塗布しても光学的に読み出すための凹凸が埋もれてしまうことはない。

【0081】したがって、このようなディスク作製法の場合は、マスク層の形成方法としてスピンドル法も好適になる。この場合、マスク層には電子供与性呈色化合物と電子受容性顔色剤のみを溶剤に溶かして成膜してもよいし、各種添加剤を添加してもよいし、貼り合わせのための接着剤(例えば紫外線硬化樹脂)を添加してもよい。

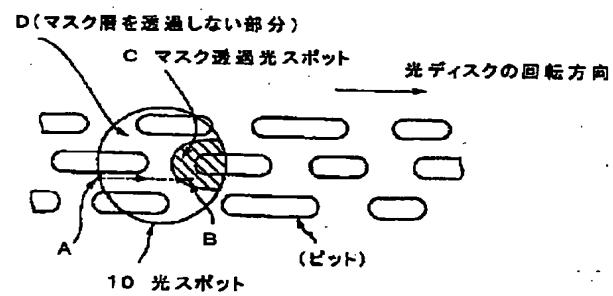
【図3】



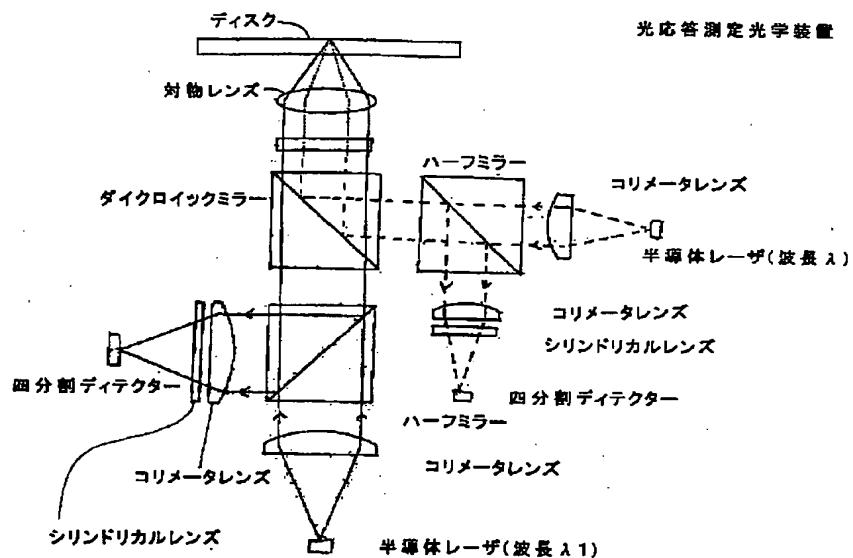
【図4】



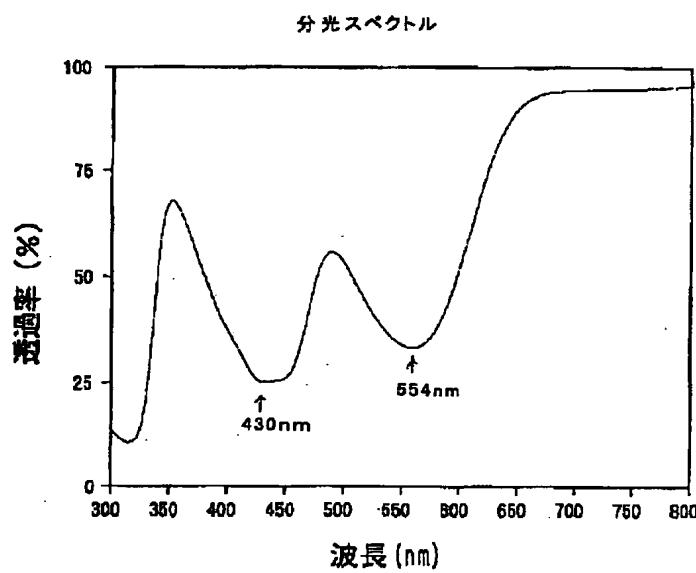
【図5】



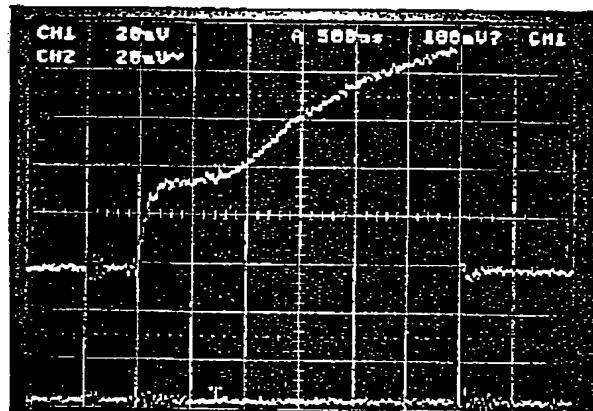
【図6】



【図7】



【図8】



CH1:透過光

CH2:入力光

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 09 B 11/28
67/20

識別記号

F I
C 09 B 11/28
67/20
B 41 M 5/26

テーマコード(参考)

K
F
Y

(72)発明者 上野 一郎
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番
地 日本ピクター株式会社内
(72)発明者 畠山 大
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番
地 日本ピクター株式会社内
(72)発明者 澤野 文二
大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地 山本
化成株式会社内

(72)発明者 熊谷 洋二郎
大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地 山本
化成株式会社内
F ターム(参考) 2H111 EA03 EA23 FA02 FB42 FB58
4H056 BA01 BA02 BB05 BB14 BC01
BC03 BC05 BD06 BF02E
BF26F BF28E
5D029 HA07 MA02 MA04 MA39